

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-190836

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>B 01 D 71/26  
71/38

識別記号

庁内整理番号

8822-4D  
8822-4D

④ 公開 平成4年(1992)7月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 半透膜

⑯ 特 願 平2-323829

⑰ 出 願 平2(1990)11月26日

⑱ 発 明 者 名 倉 克 守 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 池 田 健 一 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 松 月 美 勝

## 明細書

## 1. 発明の名称

## 半透膜

## 2. 特許請求の範囲

水と炭素数1乃至4のアルコール又は非プロトン性極性溶剤とエチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物とを主成分とする製膜液から製膜された、表面にスキン層を有するスポンジ層中に多孔質補強シートが埋め込まれていることを特徴とする半透膜。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、溶液からの特定の液体の分離、液体からの固形分の分離に使用する半透膜に関するものである。

## (従来技術)

従来、半透膜としては、表面にスキン層を有するスポンジ層の裏面に不織布などの補強層を固着したものが使用されており、その材質としては、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリオレフィン、

ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド等が用いられている。

しかしながら、これらの材質の半透膜においては、懸濁物濃度の高いし尿、家庭・各種産業排水、食品などの処理に使用すると、素材によっては、膜面の汚れ等によって透過流束が著しく低下したり、処理する液の成分や薬品洗浄の際での薬品等による顕著な膜性能の低下が往々にして避けられない。

これに対して、エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物を膜材として使用すれば、その優れた耐薬品性と親水性のために汚れによる透過流束の低下の抑制、薬品等による膜性能の低下の抑制等が期待できる。

## (解決しようとする課題)

ところで、膜モジュールにおいて、透過側から圧力をかけて逆洗を行う場合、透過質側に透過液が溜っている状態で原液室から原液を抜き取る場合、或いは透過質側に透過液が溜っていても原液を急速に排出する場合には、膜への逆圧の作

用が避けられない。而るに、本発明者においては、従来の半透膜に対し、膜材質を単にエチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物に置換しただけでは、上記の逆圧のために不織布と膜材との界面が剥離し、不織布に満足に補強作用を営まし得なくなり、膜の破壊が招来されることを知った。

本発明の目的は上記の逆圧作用下でも、エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物の優れた膜性能を発揮させ得る半透膜を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の半透膜は水と炭素数1乃至4のアルコール又は非プロトン性極性溶剤とエチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物とを主成分とする製膜液から製膜された、表面にスキン層を有するスポンジ層中に多孔質補強シートが埋め込まれていることを特徴とする構成である。

(実施例の説明)

以下、図面により本発明の実施例を説明する。

図1並びに図2はそれぞれ本発明の実施例を示している

けられない。ケン化度は80%以上であることが望ましい。また、エチレン酢酸ビニルに対して10重量%以下のアクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、エチレン、塩化ビニル、マレイン酸等の重合性2重結合を有するもの、あるいはブタジエン、イソプレン、クロロプレンの如き重合性の共役2重結合を有するものを、エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物の結晶性を阻害しない程度に(この第3成分が多すぎると結晶性が低下して耐薬品が悪くなる)共重合させておくこともできる。製膜溶液中のエチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物濃度は3~40%が適当であり、好ましくは5~30%であり、40%以上では、混合液の粘度が高くなりすぎ、均一塗布が困難になる。

本発明において炭素数1乃至4のアルコール又は非プロトン性極性溶剤を使用する理由は、炭素数5以上のアルコールでは水との混合性に劣り、エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物の溶解が

図1並びに図2において、1は水と炭素数1乃至4のアルコール又は非プロトン性極性溶剤とエチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物とを主成分とする製膜液から製膜されたスポンジ層、1'はスキン層である。2はスポンジ層1中に埋設された織布等の多孔質補強シートである。

透過流束は主にスキン層によって定まり、その透過流束は、エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物の組成、アルコール又は非プロトン性極性溶剤の種類、水とアルコール又は非プロトン性極性溶剤との混合比、水を主成分とする凝固剤の温度、厚み等を変えることによって調整できる。

本発明において用いるエチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物は、エチレン含有量が3重量%乃至40重量%、特に5重量%乃至30重量%とすることが望ましい。40重量%以上では、水と炭素数1乃至4のアルコールとの混合溶液との溶解が困難になるばかりか、一般の有機溶剤に対する抵抗性が低下するし、他方、3重量%以下では水に対する安定性が悪くなって熱水による溶解が避

困難であるからである。炭素数1乃至4のアルコールとしては、アルコールがメタノール、エタノール、イソプロパノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールの1価アルコール及びエチレングリコール、プロピレングリコールの2価アルコール、グリセリン等があり、また、非プロトン性極性溶剤としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトン、THF、ジオキサン等がある。これらのアルコールまたは非プロトン性極性溶剤と水との混合割合は、上記ケン化物を溶解し、或いは均一なコロイド状とするように共重合体の組成ケン化度や必要とされる微孔の大きさによって調整され、通常、9:1~1:9、好ましくは、3:7~8:2である。アルコールまたは非プロトン性極性溶剤は2種類以上併用することもできる。又、製膜溶液に可溶な有機溶剤、無機塩等を添加して微孔の形態、大きさを調整し、膜の外観、強度を改良することが可能である。

本発明において用いる多孔質補強シートにおい

ては、孔の内部にまで製膜液が浸透し、繊維が膜内部に食い込むものであることが必要であり、50～250メッシュの繊維間隙を有するものを使用することが望ましい。また、引っ張り強度に優れていること、含浸した製膜液が凝固液中で凝固する際の膜の収縮にたえ得るものであること等の要件も必要である。好ましい多孔質補強シートは、繊維径30～200 $\mu$ mのモノフィラメントの長繊維を用いた50～250メッシュの織布である。材質は、機械的強度、製膜液中の溶剤に対する耐性、薬剤洗浄等に対する耐薬品性等を勘案して定められ、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド等を使用できる。

本発明の半透膜の製造には、スポンジ層の両面にスキン層を設ける場合は、製膜溶液を織布等の多孔質シートに含浸し、この製膜液含浸シートを、ギャップを調整した2本のロールの間に垂直に通して多孔質シート両側の製膜溶液層の厚みを等厚に調整し、製膜溶液層表面から溶剤を蒸発させてスキン層を形成し、次いで、水を主成分とする凝

固液に浸漬し、膜内部の溶剤を含んだ溶液状態の部分を凝固させてスポンジ層に相転移させる方法を使用することができる。また、溶剤を蒸発させずに凝固液中でスキン層とスポンジ層を形成する方法も使用できる。

他方、スポンジ層の片面のみにスキン層を設ける場合は、製膜液を含浸した多孔質シートの表面から溶剤を蒸発させる際、片面側の溶剤蒸発速度を他面側よりも高速とするように、表と裏面とで、温度、湿度、有機溶剤蒸気の有無等の雰囲気を変える方法、例えば、ガラス板やシートの上で織布等の多孔質シートに製膜溶液を含浸し、ガラス板側からは溶剤の蒸発を抑え製膜液層表面から溶剤を積極的に蒸発させて、その製膜液層表面にスキン層を形成し、次いで、これらを凝固液に浸漬し膜内部の溶剤を含んだ溶液状態の部分を凝固させてスポンジ層に相転移させる方法を使用することができる。又、製膜液を含浸したシートを凝固液への浸漬によって凝固する際、表と裏面とで凝固する時間をずらす方法を使用することもできる。

本発明の半透膜においては、多孔質補強シートをスポンジ層に埋め込んでいるから、補強シートを単にスポンジ層の裏面に設けたものとは異なり、逆圧を受けても多孔質補強シートとスポンジ層との界面の剥離をよく防止できる。このことは次の実施例と比較例との対比からも確認できる。

#### 実施例1

エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物22重量%をイソプロピルアルコール42重量%、水36重量%に温度80℃にて溶解し、製膜溶液として調整した。この製膜溶液を繊維直径100 $\mu$ m、110メッシュのポリエステル織布に含浸し、ギャップ180 $\mu$ mの2本ロールの間に通し、これを水に浸漬して厚み210 $\mu$ mの半透膜を得た。織布はスポンジ層の中間に埋め込まれ、スポンジ層の両面にスキン層が形成されていた。この半透膜は限外濾過膜としての性能を呈し、ポリエチレングリコール50,000の阻止率は90%であった。

#### 実施例2

エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物18重

量%をジメチルスルホキシド62重量%、アセトン12重量%、水8重量%に温度80℃にて溶解し、製膜溶液として調整した。この製膜溶液をガラス板上において繊維直径90 $\mu$ m、110メッシュのポリエステル織布に含浸し、これらの全体を水に浸漬して厚み180 $\mu$ mの半透膜を得た。織布はスポンジ層の中間に埋め込まれ、スポンジ層の表面側にのみスキン層が形成されていた。この半透膜は限外濾過膜としての性能を呈し、ポリエチレンオキサイド100,000の阻止率は75%であった。

#### 比較例

実施例2で使用した製膜溶液を、厚さ100 $\mu$ mの不織布に塗布し、これらの全体を水に浸漬して厚み240 $\mu$ mの半透膜を得た。この半透膜のポリエチレンオキサイド100,000の阻止率は74%であった。

これらの実施例品並びに比較例品について逆圧を作用させて織布、不織布の剥離試験を行ったところ、何れの実施例品においても、表、裏面の何

れからの加圧に対しても、 $5\text{ kg/cm}^2$ の加圧でもな  
んら異常は認められなかったが、比較例において  
は、不織布側からの加圧 $2.7\text{ kg/cm}^2$ で剥離が生  
じた。

(発明の効果)

本発明の半透膜は上述した通りの構成であり、  
エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物のスポン  
ジ層内に織布等の多孔質補強シートを埋め込んで  
いるから、逆圧が作用しても多孔質補強シートの  
剥離をよく防止し得、当該シートの補強効果を保  
持して膜の破損を回避できるから、逆洗によって  
半透膜を洗浄しても強度を低下させることなくエ  
チレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物の優れた膜  
特性を回復でき、エチレン酢酸ビニル系共重合体  
ケン化物を半透膜として使用することが可能とな  
る。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1並びに図2はそれぞれ本発明の異なる実施  
例を示す説明図である。

1…スポンジ層、1'…スキン層、2…多孔質

補強シート。

代理人 弁理士 松月 美勝

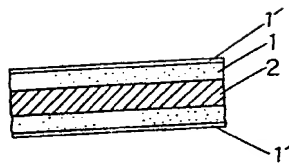


図 1

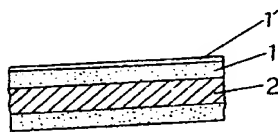


図 2